

## 明 細 書

## 有機系材料膜をプラズマエッチングするための方法および装置

## 技 術 分 野

本発明は、半導体ウエハ等の基板上に形成された低誘電率膜（low-k膜）等の有機系材料膜をプラズマエッチングするための方法および装置に関する。

## 背 景 技 術

半導体デバイスの配線工程では、配線層間には層間絶縁膜が形成されており、配線層を導通させるために層間絶縁膜をエッチングする。この層間絶縁膜としては、近時、半導体デバイスのさらなる高速化の要求から、より低誘電率の膜が求められており、このような低誘電率膜としては有機系材料膜が用いられつつある。

このような有機系材料膜のエッチングは、酸化シリコン等の無機系材料膜をマスクとしてプラズマエッチングにより行っている。具体的には、特開2001-60582号公報や特開2001-118825号公報に記載されているように、処理容器内に上下に対向する一对の平行平板電極を設けたプラズマエッチング装置を用いる。そして、平行平板電極の一方である下部電極（支持電極）に半導体ウエハ（以下、単にウエハと記載する）を載置して、この支持電極に周波数13.56MHzの高周波電力を供給する。また、処理容器内に供給する処理ガスとして、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、Ar等が用いられている。

しかしながら、上記のような従来のエッチング条件で有機系材料膜をプラズマエッチングする場合には、次のような問題がある。すなわち、高エッチングレートを得るためにプラズマ密度を上げると、電極の自己バイアス電圧も同時に上昇するため、引き込まれたイオンにより、マスク等として有機系材料膜に隣接して設けられた無機系材料膜の肩落ちが激しくなる。これにより、無機系材料膜に対する有機系材料膜のエッチング選択比が低下してしまい、高エッチングレートと高エッチング選択比を両立することができない。

また、このような肩落ちを防止して高選択比で有機系材料膜をエッチングする

ために、エッチング作用の強い（スパッタ作用の強い）Arガスのような原子ガスを除いて分子性の単ガスまたは混合ガスを用いると、電界強度分布に対応して、電子密度（プラズマ密度）が、基板の中央で高くエッジで低いといった均一性の極めて悪いものとなってしまう。したがって、得られるエッチングの均一性も悪いものとならざるを得ない。特に、ウエハが300mmと大口径化すると、このような電子密度（プラズマ密度）の不均一が一層顕著なものとなる。

### 発 明 の 開 示

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、有機系材料膜をエッチングする際に、隣接した無機系材料膜に対して選択性が高く、かつ電子密度ないしはプラズマ密度の均一性を高くしてエッチングすることができるプラズマエッチングのための方法および装置を提供することを目的とする。

本発明者らの検討結果によれば、有機系材料膜のエッチングはプラズマ密度が支配的であり、イオンエネルギーの寄与が小さいのに対し、無機系材料膜のエッチングではプラズマ密度とイオンエネルギーの両方が必要であることが見出された。これにより、有機系材料膜のエッチングレートを低下させずに無機系材料膜に対するエッチング選択比を高くするためには、プラズマ密度を低下させずにイオンエネルギーを低くする必要があることが見出された。この場合に、プラズマのイオンエネルギーは、エッチングの際における電極の自己バイアス電圧で間接的に把握することができる。従って、有機系材料膜をエッチングレートを低下させることなく高エッチング選択比でエッチングするためには、結局、プラズマ密度を低下させずに低バイアスの条件でエッチングすることが必要となる。本発明者らのさらなる検討結果によれば、電極に印加する高周波電力の周波数が高くなれば、プラズマ密度を低下させることなく自己バイアス電圧が小さい状態を形成することができることが判明した。

また、このようにプラズマ形成用の高周波電力の周波数が40MHz以上まで高くなれば、電極の自己バイアス電圧が小さいので、Arのような原子ガスを処理ガスとして用いても、無機材料膜をエッチングする能力はあまり高くなく、むしろ、Arのように、低いエネルギーで電離するガス、電離断面積が大きいガス

を用いることにより電子密度すなわちプラズマ密度を均一化することが可能であることが見出された。

そこで、本発明の第1の局面によれば、平行平板型のプラズマエッチング装置を用いて基板上の有機系材料膜をプラズマエッチングする方法であって、プラズマを形成するための高周波電力の周波数を40MHz以上とし、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 以上のガスを含む処理ガスを用いて前記有機系材料膜をプラズマエッチングする、ことを特徴とする方法が提供される。

この方法によれば、プラズマを形成するための高周波電力の周波数を40MHz以上と従来よりも高くすることにより、有機系材料膜のエッチングに必要なプラズマ密度を確保しつつ低い自己バイアス電圧を実現することができ、有機系材料膜を無機系材料膜に対して高エッチング選択比でエッチングすることができる。また、Ar、Xe、Krに代表される基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 以上のガスを含む処理ガスを用いることにより、プラズマ密度（電子密度）を低下させることなく、その分布を大幅に改善することができる。つまり、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 以上のガスは電離しやすいため、これを添加することにより処理ガスの電離が促進される。これにより、電界強度が低い基板の端部近傍においても処理ガスを十分に電離させることができ、処理ガスが全体的に均一に電離される結果、電子密度すなわちプラズマ密度が均一になるのである。

この方法は、具体的には、前記処理ガスが供給される処理容器と、この処理容器内に設けられ、前記基板が支持される支持電極と、この支持電極と対向する対向電極とで構成される平行平板電極とを備えたプラズマエッチング装置を用いて行うことができる。その場合、支持電極にプラズマを形成するための（周波数40MHz以上の）高周波電力を印加することにより、支持電極の自己バイアス電圧が低い状態で無機系材料膜へのダメージの少ないエッチングを行うことができる。また、支持電極の自己バイアス電圧の絶対値が500V以下の範囲であれば、

支持電極に対して、基板へのイオン引き込みのための周波数  $500\text{ kHz} \sim 27\text{ MHz}$  の高周波電力を印加してもよい。これにより、無機系材料膜へのダメージの少ない範囲でイオンを引き込んでエッチング性を高めることもできる。

さらに、プラズマを形成するための（周波数  $40\text{ MHz}$  以上の）高周波電力を（支持電極ではなく）対向電極に印加する場合には、基板へのイオン引き込みのための（周波数  $500\text{ kHz} \sim 27\text{ MHz}$  の）高周波電力を支持電極に印加することが必要である。その場合も、無機系材料膜へのダメージを少なくするために支持電極の自己バイアス電圧の絶対値が  $500\text{ V}$  以下となるようにする。

上記基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが  $10\text{ eV}$  以下、および最大電離断面積が  $2 \times 10^{16}\text{ cm}^2$  以上のガスとしては、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Xe}$ 、 $\text{Kr}$  のいずれかを用いることが好ましい。特に  $\text{Ar}$  は、準安定状態が存在し、そこから約  $4\text{ eV}$  で電離状態に遷移することができ、最大電離断面積も大きく、かつこれらの中では安価なことから最も有効である。 $\text{Xe}$ 、 $\text{Kr}$  も準安定状態が存在し、そこから比較的低エネルギーで電離状態に遷移することができ、最大電離断面積も大きい。具体的には、 $\text{Ar}$  と  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  とを含む処理ガスや、 $\text{Ar}$  と  $\text{NH}_3$  とを含む処理ガスを用いることができる。

上記プラズマ形成用の高周波電力の周波数としては  $40\text{ MHz}$  以上であればよいが、 $100\text{ MHz}$  を好適に用いることができる。

次のような理由から、上記平行平板電極における支持電極と対向電極との間の距離（電極間距離）が  $40\text{ mm}$  以下であることが好ましい。すなわち、パッシェンの法則（Paschen's law）より、放電開始電圧  $V_s$  は、ガス圧力  $p$  と電極間距離  $d$  の積  $pd$  がある値の時に極小値（パッシェン最小値）をとる。そして、パッシェン最小値をとる  $pd$  の値は、高周波電力の周波数が高いほど小さくなる。従って、本発明のように高周波電力の周波数が比較的大きい場合に、放電開始電圧  $V_s$  を小さくして放電を容易にし、安定させるためには、ガス圧力  $p$  が一定であれば、電極間距離  $d$  を小さくする必要がある。そのため本発明では、電極間距離を  $40\text{ mm}$  以下とすることが好ましい。また、電極間距離を  $40\text{ mm}$  以下とすることで、処理容器内でのガスのレジデンスタイムを短くすることができる。これにより、処理容器内から反応生成物が効率的に排出され、エッチング

ストップを低減することができるという効果も得られる。

同様の観点から、本発明の第2の局面によれば、基板上の有機系材料膜をプラズマエッチングするための装置であって、前記基板を収容する処理容器と、前記処理容器内に設けられ、前記基板が支持される支持電極と、この支持電極と対向する対向電極とで構成される平行平板電極と、前記処理容器内に処理ガスを供給する処理ガス供給系と、前記処理容器内を排気する排気系と、前記支持電極に対して、プラズマを形成するための高周波電力を供給する第1の高周波電源と、を備え、前記第1の高周波電源は、周波数40MHz以上の高周波電力を供給し、前記処理ガス供給系は、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 以上のガスを含む処理ガスを供給する、ことを特徴とする装置が提供される。

本発明の第2の局面によれば、さらに、基板上の有機系材料膜をプラズマエッチングするための装置であって、前記基板を収容する処理容器と、前記処理容器内に設けられ、前記基板が支持される支持電極と、この支持電極と対向する対向電極とで構成される平行平板電極と、前記処理容器内に処理ガスを供給する処理ガス供給系と、前記処理容器内を排気する排気系と、前記対向電極に対して、プラズマを形成するための高周波電力を供給する第1の高周波電源と、前記支持電極に対して、イオン引き込みのための高周波電力を供給する第2の高周波電源と、を備え、前記第1の高周波電源は、周波数40MHz以上の高周波電力を供給し、前記第2の高周波電源は、周波数500kHz～27MHzの高周波電力を、前記支持電極の自己バイアス電圧の絶対値が500V以下になるように供給し、前記処理ガス供給系は、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 以上のガスを含む処理ガスを供給する、ことを特徴とする装置が提供される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明によるプラズマエッチング装置の一実施形態を示す断面図；

図2は、図1の装置の処理容器の周囲に配置されたリング磁石を模式的に示す水平断面図；

図 3 は、種々のガスの電子エネルギーと電離断面積との関係を示す図；

図 4 は、希ガスの電子エネルギーと電離断面積との関係を示す図；

図 5 は、プラズマ生成用の高周波電源と、イオン引き込み用の高周波電源とを、支持電極である支持テーブルに接続したプラズマ処理装置を部分的に示す概略断面図；

図 6 は、プラズマ生成用の高周波電源を対向電極であるシャワーヘッドに接続し、イオン引き込み用の高周波電源を支持電極である支持テーブルに接続したプラズマ処理装置を部分的に示す概略断面図；

図 7 a および図 7 b は、本発明のプラズマエッチングが適用されるウエハの構造例を示す断面図；

図 8 は、アルゴンガスのプラズマにおいて、高周波電力の周波数が 40 MHz、100 MHz における自己バイアス電圧  $V_{dc}$  とプラズマ密度  $N_e$  との関係を示す図；

図 9 a および図 9 b は、各ガスのプラズマ密度（電子密度）の均一性を示す図；

図 10 は、処理ガスとして通常用いられる  $N_2/H_2$  を用いた場合の 300 mm ウエハの径方向の位置とプラズマ密度（電子密度）との関係を示す図；

図 11 は、処理ガスとして  $N_2/H_2$  を用いた場合、およびさらに Ar を添加した場合の 300 mm ウエハの径方向の位置とプラズマ密度の関係を示す図；

図 12 は、処理ガスとして通常用いられる  $NH_3$  を用いた場合と、さらに Ar を添加した場合とで、300 mm ウエハの径方向の位置とプラズマ密度の関係を示す図；

図 13 は、実際に無機系材料膜をマスクとして有機材料膜をエッチングした際の、処理ガス中の Ar ガスの流量と、ウエハ径方向の有機系材料膜および無機系材料膜のエッチングレートとの関係を示す図；

図 14 は、Ar 流量とウエハ径方向のエッチング均一性との関係、および Ar 流量と平均エッチングレートとの関係を示す図；

図 15 a および図 15 b は、Ar 流量と、SiLK の  $SiO_2$  に対するエッチング選択比との関係を示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、添付図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

図1は、本発明の実施に用いられるプラズマエッチング装置を示す断面図である。このエッチング装置は、気密に構成され、略円筒状をなし、壁部が例えば表面が酸化処理されたアルミニウム製の処理容器1を有している。この処理容器1は接地されている。

この処理容器1内には、基板であるウエハWを水平に支持するとともに支持電極（下部電極）として機能する支持テーブル2が設けられている。テーブル2は例えば表面が酸化処理されたアルミニウムで構成されており、処理容器1の低壁から突出する支持部3上に絶縁部材4を介して支持されている。また、テーブル2の上方の外周には導電性材料または絶縁性材料で形成されたフォーカスリング5が設けられている。このフォーカスリング5としては、ウエハWの直径が300mmφの場合に340～380mmφの直径のものが採用される。フォーカスリング5の外側にはバッフル板14が設けられている。また、テーブル2と処理容器1の底壁との間には空洞部7が形成されている。

テーブル2の表面上にはウエハWを静電吸着するための静電チャック6が設けられている。この静電チャック6は絶縁体6bの間に電極6aが介在されて構成されており、電極6aには直流電源13が接続されている。そして電極6aに電源13から電圧が印加されることにより、例えばクーロン力によって半導体ウエハWが吸着される。

テーブル2内には冷媒流路8aが設けられ、この冷媒流路8aには冷媒配管8bが接続されており、冷媒制御装置8により、適宜の冷媒がこの冷媒配管8bを介して冷媒流路8aに供給され、循環されるようになっている。これにより、テーブル2が適宜の温度に制御可能となっている。また、静電チャック6の表面とウエハWの裏面との間に熱伝達用の伝熱ガス、例えばHeガスを供給するための伝熱ガス配管9aが設けられ、伝熱ガス供給装置9からこの伝熱ガス配管9aを介してウエハW裏面に伝熱ガスが供給されるようになっている。これにより、処理容器1内が排気されて真空中に保持されていても、冷媒流路8aに循環される冷

媒の冷熱をウエハWに効率良く伝達させることができ、ウエハWの温度制御性を高めることができる。

テーブル2のほぼ中央には、高周波電力を供給するための給電線12が接続されており、この給電線12には整合器11および高周波電源10が接続されている。高周波電源10からは所定の周波数の高周波電力がテーブル2に供給されるようになっている。

一方、支持電極として機能するテーブル2に対向して、シャワーヘッド16が互いに平行に設けられており、このシャワーヘッド16は処理容器を介して接地されている。したがって、シャワーヘッド16は対向電極（上部電極）として機能して、テーブル2とともに一对の平行平板電極を構成している。

次のような理由から、これらのテーブル（支持電極）2とシャワーヘッド（対向電極）16との間の距離（電極間距離）は40mm以下に設定されることが好ましい。すなわち、パッシェンの法則（Paschen's law）より、放電開始電圧 $V_s$ は、ガス圧力 $p$ と電極間距離 $d$ の積 $pd$ がある値の時に極小値（パッシェン最小値）をとる。そして、パッシェン最小値をとる $pd$ の値は、高周波電力の周波数が高いほど小さくなる。従って、本実施形態のように高周波電力の周波数が比較的大きい場合に、放電開始電圧 $V_s$ を小さくして放電を容易にし、安定させるためには、ガス圧力 $p$ が一定であれば、電極間距離 $d$ を小さくする必要がある。また、電極間距離を40mm以下とすることで、処理容器1内のガスのレジデンスタイムを短くすることができる。これにより、処理容器1内から反応生成物が効率的に排出され、エッチングストップを低減することができるという効果も得られる。

上記シャワーヘッド16は、処理容器1の天壁部分に嵌め込まれている。このシャワーヘッド16は、シャワーヘッド本体16aと、その下面に交換可能に設けられた電極板18とを有している。シャワーヘッド本体16aの下部および電極板18を貫通するように多数のガス吐出孔17が設けられており、シャワーヘッド本体16aの上部にガス導入部16bを有し、内部には空間16cが形成されている。ガス導入部16bにはガス供給配管15aが接続されており、このガス供給配管15aの他端には、エッチング用の処理ガスを供給する処理ガス供給



装置 15 が接続されている。

エッチングのための処理ガスとしては、 $N_2$ 、 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $CO$ 、 $NH_3$ 、 $C_xH_y$ （ただし、 $x$ 、 $y$  は自然数）等の分子性ガスに、電離促進ガスを添加したものをを用いる。ここでいう「電離促進ガス」とは、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが  $10\text{ eV}$  以下、かつ最大電離断面積が  $2 \times 10^{16}\text{ cm}^2$  以上のガスである。このような電離促進ガスを添加することにより、プラズマ密度（電子密度）を低下させることなく、その分布を大幅に改善することができる。

このような電離促進ガスとしては、 $Ar$ 、 $Xe$ 、 $Kr$  が好適である。その中でも特に  $Ar$  が好適である。 $Ar$  の基底状態からの電離エネルギーは  $15.8\text{ eV}$  であり、 $N_2$  や  $H_2$  等の分子性ガスと大差はないが、 $Ar$  には 5 秒程度保持可能な準安定状態が基底状態から  $11.55\text{ eV}$ 、 $11.72\text{ eV}$  のエネルギーレベルの部分に存在し、その準安定状態からは、約  $4\text{ eV}$  で電離状態に遷移することができる。また、図 3 に示すように、 $Ar$  は最大電離断面積が  $3 \times 10^{16}\text{ cm}^2$  程度であり、 $N_2$  や  $H_2$  等の分子性ガスよりも大きい。したがって、処理ガスに  $Ar$  を添加することにより、処理ガスの電離を著しく促進する。 $Xe$ 、 $Kr$  も準安定状態が存在し、比較的低いエネルギーで電離状態に遷移することができ、また、図 4 に示すように  $Ar$  よりも最大電離断面積が大きい。同じ希ガスでも  $He$  や  $Ne$  は図 4 に示すように最大電離断面積が小さい。また、 $He$ 、 $Ne$  は電離エネルギーが大きい。例えば  $He$  では基底状態からの電離エネルギーが  $24.6\text{ eV}$  である。

上記分子性ガスとしては、 $N_2$  と  $H_2$  との組み合わせ、 $NH_3$ 、これらと  $O_2$  との組み合わせ、 $N_2$  と  $O_2$  との組み合わせ、 $CH_4$  または  $C_2H_6$  と  $O_2$  との組み合わせ等を挙げることができる。これらの中では、 $N_2$  と  $H_2$  との組み合わせ、および  $NH_3$  が好ましい。したがって、処理ガスの組み合わせとしては、 $Ar$  と  $N_2$  と  $H_2$  との組み合わせ、 $Ar$  と  $NH_3$  との組み合わせが好適である。処理ガス中の分子性ガスに対する電離促進ガスの流量比は  $0.5$  以上の範囲が好ましい。

このような処理ガスが、処理ガス供給装置 15 からガス供給配管 15a、ガス導入部 16b を介してシャワーヘッド本体 16a 内の空間 16c に至り、ガス吐

出孔 17 から吐出され、ウエハ W に形成された膜のエッチングに供される。

処理容器 1 の底壁には、排気管 19 接続されており、この排気管 19 には真空ポンプ等を含む排気装置 20 が接続されている。そして排気装置 20 の真空ポンプを作動させることにより処理容器 1 内を所定の真空度まで減圧することができるようになっている。一方、処理容器 1 の側壁上側には、ウエハ W の搬入出口 23 を開閉するゲートバルブ 24 が設けられている。

一方、処理容器 1 の搬入出口 23 の上下に処理容器 1 を周回するように、同心状に、2 つのリング磁石 21 a, 21 b が配置されており、テーブル 2 とシャワーヘッド 16 との間の処理空間の周囲に磁界を形成するようになっている。このリング磁石 21 a, 21 b は、図示しない回転機構により回転可能に設けられている。

リング磁石 21 a, 21 b は、図 2 の水平断面図に示すように、永久磁石からなる複数のセグメント磁石 22 が図示しない支持部材により支持された状態でリング状に配置されて構成されている。この例では、16 個のセグメント磁石 22 がリング状（同心円状）にマルチポール状態で配置されている。すなわち、リング磁石 21 a, 21 b においては、隣接する複数のセグメント磁石 22 同士の磁極の向きが互いに逆向きになるように配置されており、したがって、磁力線が図示のように隣接するセグメント磁石 22 間に形成され、処理空間の周辺部のみに例えば 0.02 ~ 0.2 T (200 ~ 2000 Gauss)、好ましくは 0.03 ~ 0.045 T (300 ~ 450 Gauss) の磁場が形成され、ウエハ配置部分は実質的に無磁場状態となる。このように磁場強度が規定されるのは、磁場が強すぎると洩れ磁場の原因となり、弱すぎるとプラズマ閉じこめ効果が得られなくなるためである。ただし、適正な磁場強度は装置構造等にも依存するため、その範囲は装置によって異なるものである。

また、処理空間の周辺部にこのような磁場が形成された場合に、フォーカスリング 5 上の磁場強度が 0.001 T (10 Gauss) 以上となることが望ましい。これにより、フォーカスリング上に電子のドリフト運動 ( $E \times B$  ドリフト) を生じさせてウエハ周辺部のプラズマ密度が上昇してプラズマ密度が均一化される。一方、ウエハ W のチャージアップダメージを防止する観点から、ウエハ W の

存在部分の磁場強度は $0.001\text{ T}$  ( $10\text{ Gauss}$ ) 以下となることが望ましい。

ウエハ配置部分における実質的に無磁場状態とは、完全に磁場が存在しない場合のみならず、ウエハ配置部分にエッチング処理に影響を与える磁場が形成されず、実質的にウエハ処理に影響を与えない磁場が存在する場合も含む。

このようなマルチポール状態のリング磁石によって磁場を形成すると、処理容器 1 の壁部の磁極に対応する部分（例えば図 2 の P で示す部分）が局部的に削られる現象が生じるおそれがあるが、図示しない回転機構によりリング磁石 21a, 21b を処理容器の円周方向に沿って回転させることにより、処理容器壁に対して局部的に磁極が当接することが回避され、処理容器壁が局部的に削られることが防止される。

上記各セグメント磁石 22 は、図示しないセグメント磁石回転機構により垂直方向の軸を中心に回転自在に構成されている。このようにセグメント磁石 22 を回転させることにより、実質的にマルチポール磁場が形成される状態とマルチポール磁場が形成されない状態との間で切替可能となっている。条件によってはウエハ処理にマルチポール磁場が有効に作用する場合と、作用しない場合とがあるから、このようにマルチポール磁場を形成した状態と形成しない状態とを切替可能とすることにより、条件に応じて適切なほうを選択することができる。

磁場の状態はセグメント磁石の配置に応じて変化するから、セグメント磁石の配置を種々変化させることにより種々の磁場強度プロファイルを形成することができる。したがって、必要な磁場強度プロファイルが得られるように、セグメント磁石を配置することが好ましい。

なお、セグメント磁石の数はこの例に限定されるものではない。また、その断面形状もこの例のように長方形に限らず、円、正方形、台形等、任意の形状を採用することができる。セグメント磁石 22 を構成する磁石材料も特に限定されるものではなく、例えば、希土類系磁石、フェライト系磁石、アルニコ磁石等、公知の磁石材料を適用することができる。

プラズマ密度およびイオン引き込み作用を調整するために、プラズマ生成用の高周波電力とプラズマ中のイオンを引き込むための高周波電力とを重畳させても

よい。具体的には、図5に示すように、プラズマ生成用の高周波電源10の他にイオン引き込み用の高周波電源26を整合器11に接続し、これらを重畳させる。この場合に、イオン引き込み用の高周波電源26としては、周波数500kHz～27MHzが好ましい。これにより、イオンエネルギーを制御して有機系材料膜のエッチングレートをより上昇させることができる。この場合に、このイオン引き込み用の高周波電源26からの高周波電力の供給は、支持電極としてのテーブル2の自己バイアス電圧Vdcの絶対値が500V以下になるようにして行う。より好ましくはVdcの絶対値が200V以下である。

また、図6に示すように、対向電極であるシャワーヘッド16にプラズマ形成用の高周波電源10'を整合器11'を介して接続し、支持電極であるテーブル2にイオン引き込み用の高周波電源26のみを整合器11を介して接続するようにしてもよい。この場合にはテーブル2にバイアスをかけないとエッチングが進行しないため、イオン引き込み用の高周波電源26は必須である。この場合にも、このイオン引き込み用の高周波電源26からの高周波電力の供給は、支持電極としてのテーブル2の自己バイアス電圧Vdcの絶対値が500V以下になるようにして行う。より好ましくはVdcの絶対値が200V以下である。

なお、高周波電源10、整合器11、直流電源13、処理ガス供給装置15、冷媒制御装置8、伝熱ガス供給装置9、排気装置20等は、制御部25により制御される。

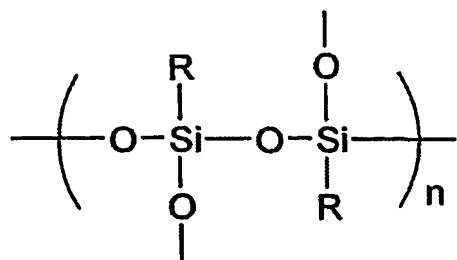
次に、このように構成されるプラズマエッチング装置によって、無機系材料をマスクとして、有機系材料膜である低誘電率膜（low-k膜）をエッチングする際の処理動作について説明する。

エッチング前のウエハWは、図7aに示すように、シリコン基板41の上に層間絶縁層としてlow-k膜である有機系材料膜42が形成され、その上にハードマスクとして所定のパターンの無機系材料膜43が形成され、さらにその上にBARC層44が形成され、その上に所定パターンのレジスト膜45が形成されて構成されている。

無機系材料膜43は、一般的なハードマスクとして用いられる材料で構成されており、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物を好適な例として

挙げることができる。

エッチング対象膜である有機系材料膜 42 は、上述のように層間絶縁膜として用いられる low-k 膜であり、比誘電率が従来の層間絶縁層材料であるシリコン酸化物よりも極めて小さい。このような有機系材料系 low-k 膜としては、例えば、ビスベンゾシクロブテン樹脂 (BCB) や Dow Chemical 社製の SiLK (商品名) や FLARE (商品名) 等のポリアリーレンエーテル樹脂 (PAE)、メチルシルセスキオキサン (MSQ) 等の有機ポリシロキサン樹脂等がある。ここで、有機ポリシロキサンとは、以下に示すように、シリコン酸化膜の結合構造中に C、H を含む官能基を含む構造を有するものをいう。以下に示す構造中、R はメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基もしくはその誘導体、またはフェニル基等のアリール基もしくはその誘導体を示す。



このような構造のウエハ W については、まず、レジスト膜 45 をマスクとして BARC 層 44 および無機系材料膜 43 をエッチングして図 7b に示す構造とする。この際に、レジスト膜 45 はエッチングにより厚さが減少している。

次に、このような構造のウエハ W の有機系材料膜 42 をレジスト膜 45 および無機系材料膜 43 をマスクとしてエッチングを行う。この際には、図 1 の装置のゲートバルブ 24 を開にして搬送アームにて図 7b の構造のウエハ W を処理容器 1 内に搬入し、テーブル 2 上に載置した後、搬送アームを退避させてゲートバルブ 24 を閉にし、排気装置 20 の真空ポンプにより排気管 19 を介して処理容器 1 内を所定の真空度にする。

その後、処理容器 1 内に処理ガス供給装置 15 から処理ガスとして、上述したように所定の分子性ガスと電離促進ガスとを所定の流量比で導入する。例えば N<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> および Ar をそれぞれ 180 mL/min、180 mL/min、3

60 mL/min の流量で導入し、処理容器 1 内を所定の圧力、例えば 1.33 ~ 133.3 Pa (10 ~ 1000 mTorr) 程度に維持する。このように所定の圧力に保持した状態で高周波電源 10 からテーブル 2 に、周波数 40 MHz 以上、例えば 100 MHz の高周波電力を供給する。このとき、直流電源 13 から静電チャック 6 の電極 6a に所定の電圧が印加され、ウエハ W は例えばクーロン力により吸着される。

このようにして支持電極であるテーブル 2 に高周波電力が印加されることにより、対向電極であるシャワーヘッド 16 と支持電極であるテーブル 2 との間の処理空間には高周波電界が形成され、これにより処理空間に供給された処理ガスがプラズマ化されて、そのプラズマにより有機系材料膜 42 がエッチングされる。このエッチングの際に、途中まではレジスト膜 45 がマスクとして機能するが、エッチング中にレジスト膜 45 および BARC 層 44 がエッチングされて消滅し、その後は、無機系材料膜 43 のみをマスクとして有機系材料膜 42 のエッチングが続行される。

このエッチングの際に、マルチポール状態のリング磁石 21a, 21b により、処理空間の周囲に図 2 に示すような磁場を形成することにより、プラズマ閉じこめ効果が発揮され、本実施形態のようにプラズマの不均一が生じやすい高周波数の場合でも、ウエハ W のエッチングレートを均一化することができる。また、膜によってはこのような磁場の効果がない場合もあるが、その場合には、セグメント磁石 22 を回転させて処理空間の周囲に実質的に磁場を形成しないようにして処理を行えばよい。

上記磁場を形成した場合には、テーブル 2 上のウエハ W の周囲に設けられた導電性または絶縁性のフォーカスリング 5 によりプラズマ処理の均一化効果を一層高めることができる。すなわち、フォーカスリング 5 がシリコンや SiC 等の導電性材料で形成されている場合、フォーカスリング領域までが支持電極として機能するため、プラズマ形成領域がフォーカスリング 5 上まで広がり、ウエハ W の周辺部におけるプラズマ処理が促進されエッチングレートの均一性が向上する。またフォーカスリング 5 が石英等の絶縁性材料の場合、フォーカスリング 5 とプラズマ中の電子やイオンとの間で電荷の授受を行えないので、プラズマを閉じこ

める作用を増大させることができエッチングレートの均一性が向上する。

このようなエッチングにおいて、有機系材料のエッチングはプラズマ密度が支配的であってイオンエネルギーの寄与が小さいのに対し、無機系材料のエッチングではプラズマ密度とイオンエネルギーの両方が必要である。したがって、このような無機系材料膜 4 3 をマスクとする有機系材料膜 4 2 のエッチングにおいては、有機系材料膜 4 2 のエッチングレートを低下させずに、無機系材料膜 4 3 に対するエッチング選択比を高くしてエッチングするためには、プラズマ密度を低下させずにイオンエネルギーを低くすることが必要である。つまり、有機系材料のエッチングに支配的なプラズマ密度を低下させずに無機系材料のエッチングに必要なイオンエネルギーを低くすれば、Ar のような原子ガスが含まれていても有機系材料膜 4 2 のみが選択的に高エッチングレートでエッチングされることとなる。ここで、プラズマのイオンエネルギーは、エッチングの際における電極の自己バイアス電圧で間接的に把握することができるから、有機系材料膜 4 2 のエッチングレートを低下させずに高エッチング選択比でエッチングするためには、結局、プラズマ密度を低下させずに自己バイアス電圧を低くしてエッチングすることが必要となる。具体的には、プラズマ密度を  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  程度に維持しつつ、自己バイアス電圧  $V_{dc}$  の絶対値を 500 V 以下とすることが必要となる。

図 8 は、横軸に自己バイアス電圧  $V_{dc}$  をとり、縦軸にプラズマ密度をとって、高周波電力の周波数 40 MHz、100 MHz におけるこれらの関係を示す図であり、プラズマガスとして評価用の Ar を用いた結果を示すものである。なお、各周波数において、印加する高周波パワーを変化させることによりプラズマ密度  $N_e$  および自己バイアス電圧  $V_{dc}$  の値を変化させた。つまり、各周波数とも印加する高周波パワーが大きくなるほどプラズマ密度  $N_e$  および自己バイアス電圧  $V_{dc}$  がともに大きくなる。また、プラズマ密度は、マイクロ波干渉計により測定した。この図 8 に示すように、高周波電力の周波数が 40 MHz の場合に、有機系材料膜を実用的なエッチングレートを実現可能なプラズマ密度  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  において自己バイアス電圧  $V_{dc}$  が 300 V と低い値を示し、周波数が 100 MHz の場合には、プラズマ密度  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  において自己バイアス電圧  $V_{dc}$  が 100 V 以下とさらに低下する。したがって、プラズマ形成用の高周波

電力の周波数を 40 MHz 以上にすれば、有機系材料膜のエッチングに実用的なプラズマ密度  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  付近において  $V_{dc}$  が 500 V 以下と無機系材料膜 43 へのダメージの小さいエッチングを行うことができる。図 8 に示すように、プラズマ形成用の高周波電力の周波数が上昇するほど、プラズマ密度の上昇にともなう自己バイアス電圧  $V_{dc}$  の絶対値の上昇が小さくなることから、周波数が高くなるほど好ましいが、150 MHz を超えるとプラズマの均一性が低下する傾向にあることから 150 MHz 以下であることが好ましい。実用的には 100 MHz 程度であることが好ましい。なお、自己バイアス電圧  $V_{dc}$  の絶対値はより小さいほうが好ましく 200 V 以下であることが好ましい。

図 5 に示すように、プラズマ密度およびイオン引き込み作用を調整するために、プラズマ生成用の高周波電力とプラズマ中のイオンを引き込むための高周波電力とを重畳させることができるが、その場合には、支持電極であるテーブル 2 の自己バイアス電圧  $V_{dc}$  の絶対値が 500 V 以下、好ましくは 200 V 以下となるようにその周波数とパワーを調整する。また、図 6 に示すように対向電極であるシャワーヘッド 16 にプラズマ形成用の 40 MHz 以上の高周波電力を印加することができ、その場合には支持電極であるテーブル 2 へのイオンを引き込むための高周波電力の印加が必須であるが、この際にも支持電極であるテーブル 2 の自己バイアス電圧  $V_{dc}$  の絶対値が 500 V 以下、好ましくは 200 V 以下となるようにその周波数とパワーを調整する。

このようにプラズマ形成用の高周波電力の周波数が高くなって 40 MHz 以上となれば、自己バイアス電圧の絶対値が 500 V 以下と小さいので、Ar のようなエッチング作用の大きい原子ガスを処理ガスとして用いても、そのエネルギーが小さく無機材料膜 43 をエッチングする能力はあまり高くない。むしろ、Ar に代表される電離促進ガス、つまり、低いエネルギーで電離し、最大電離断面積が大きいガスを用いることにより電子密度すなわちプラズマ密度を均一化することが可能となる。本実施形態では、上述したように、Ar、Xe、Kr に代表される基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが 10 eV 以下、かつ最大電離断面積が  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$  以上の電離促進ガスを添加するため、処理ガスが電離しやすいものとなり、電界強度が低い基板の端部近



傍部分においても処理ガスを十分に電離させることができ、全体的に均一に電離される結果、電子密度すなわちプラズマ密度が均一となる。

このことを確認した実験結果について説明する。図9aおよび図9bは、各ガスのプラズマ密度（電子密度）の均一性を示す図である。ここでは、処理容器内圧力を4 Pa、ウエハ周辺の磁場を0.003 T (30 Gauss) にして、支持電極に100 MHzで2400 Wおよび1200 Wの高周波電力を印加して、300 mm ウエハの径方向の位置とプラズマ密度の関係を求めた。図9aおよび図9bから、 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ の分子性ガスやHeではプラズマ密度の均一性が極めて悪いのに対し、電離促進ガスであるArはほぼ均一であることがわかる。

図10は、処理ガスとして通常用いられる $N_2/H_2$ を用いた場合の300 mm ウエハの径方向の位置とプラズマ密度（電子密度）との関係を示す図である。ここでは、処理容器内圧力を4 Pa、ウエハ周辺磁場を0.03 T (300 Gauss) とし、 $N_2$ 流量：180 mL/min、 $H_2$ 流量：180 mL/minとして、支持電極に100 MHzで600 W、1200 W、2400 Wの高周波電力を印加した。この図から、 $N_2/H_2$ ではいずれのパワーでも中心部のプラズマ密度が高く不均一な分布となることがわかる。

図11は、処理ガスとして $N_2/H_2$ を用いた場合、およびさらにArを添加した場合の300 mm ウエハの径方向の位置とプラズマ密度の関係を示す図である。ここでは、処理容器内圧力を4 Pa、ウエハ周辺磁場を0.03 T (300 Gauss) とし、 $N_2$ 流量：180 mL/min、 $H_2$ 流量：180 mL/minでAr流量を0、200、400 mL/minと変化させ、支持電極に100 MHzで2400 Wの高周波電力を印加した。この図から、 $N_2/H_2$ にArを添加することにより、プラズマ密度の均一性が大幅に改善されることがわかる。

図12は、処理ガスとして通常用いられる $NH_3$ を用いた場合、およびさらにArを添加した場合の300 mm ウエハの径方向の位置とプラズマ密度の関係を示す図である。ここでは、処理容器内圧力を4 Pa、ウエハ周辺磁場を0.03 T (300 Gauss) とし、 $NH_3$ 流量：240 mL/minでAr流量を0、240 mL/minと変化させ、支持電極に100 MHzで2400 Wの高周波電力を印加した。この図から、 $NH_3$ にArを添加することにより、プラズマ密

度の均一性が大幅に改善されることがわかる。

次に、実際に無機系材料膜をマスクとして有機材料膜をエッチングした場合について説明する。

ここでは、300mmウエハで、有機材料膜としてDow Chemical社製のSiLK（商品名）を用い、無機系材料膜としてSiO<sub>2</sub>を用いた場合について、処理容器内圧力を4Pa、ウエハ周辺磁場を0.03T（300Guss）とし、N<sub>2</sub>流量：180mL/min、H<sub>2</sub>流量：180mL/minをベースとし、Ar流量：0、360、720mL/minと変化させ、支持電極に100MHzで2400Wの高周波電力を印加してエッチングを行った。図13は、この際のウエハ径方向の有機系材料膜および無機系材料膜のエッチングレートを示す図である。なお、ウエハの径方向としては直交する2方向（x方向、y方向）を用いた。この図から、Arを添加することにより、エッチングレートの均一性も向上することがわかる。

図14は、上記エッチング実験について、横軸にAr流量をとり、縦軸にウエハ径方向のエッチング均一性および平均エッチングレートをとってこれらの関係を示す図である。この図に示すように、Ar添加により、エッチングレートを低下させずにエッチングレートの均一性が向上することが確認された。また、Ar流量が増加するほど均一性が良好になることが確認された。

図15aおよび図15bは、上記エッチング実験について、Ar流量とSiLKのSiO<sub>2</sub>に対するエッチング選択比（SiLK/SiO<sub>2</sub>；以下、単にエッチング選択比と記す）との関係を示すものである。特に、図15aは、Ar流量が0mL/min、360mL/min、720mL/minの場合におけるウエハ径方向の位置に対するエッチング選択比を示すものである。また、図15bは、Ar流量とエッチング選択比との関係をセンターとエッジ5mmの位置で示すものである。これらの図に示すように、Ar添加によりエッチング選択比の低下は見られず、むしろAr添加により選択比は向上し、マスクの肩落ちが減少する方向に作用することが確認された。

なお、本発明は上記実施の形態に限定されることなく種々変更可能である。

例えば、上記実施形態では、磁場形成手段として永久磁石からなる複数のセグ

メント磁石を処理容器の周囲にリング状に配置してなるマルチポール状態のリング磁石を用いたが、処理空間の周囲に磁場を形成してプラズマを閉じこめることができるればこれに限定されるものではない。また、このようなプラズマ閉じこめの周辺磁場は必ずしも必要ではなく、磁場が存在しない状態でエッチングを行ってもよい。また、処理空間に水平磁場を印加して直交電磁界中でプラズマエッチングを行ってもよい。

さらに、上記実施形態では有機系材料膜としてlow-k膜を用いたが、これに限定されることなく、多層レジストに用いられる有機系材料膜等の他の膜も適用可能である。

さらにまた、電離促進ガスとしてArを中心に説明し、他にXe、Krを例示したが、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10 eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 以上のガスであればこれらに限るものではない。

さらにまた、上記実施形態では無機系材料膜をマスクとして有機系材料膜をエッチングした場合について示したが、本発明は、これに限らず、無機系材料膜に対して選択的に有機系材料膜をエッチングする必要がある場合全てに適用可能である。例えば、Siウエハ等の基板上に形成されたSiO<sub>2</sub>等の無機材料膜をエッチングする際のマスクとして用いられたレジストを除去するアッシングに本発明を適用することが可能である。つまり、アッシングは下地の無機系材料膜を極力エッチングすることなく、有機系材料膜であるレジスト膜を選択的に効率良く除去する必要があることから、本発明をアッシングに適用することにより、良好なアッシング特性を得ることができる。

さらにまた、上記実施形態では基板として半導体ウエハを用いた場合について示したが、これに限らず他の基板上に形成された有機系材料膜のプラズマエッチングにも本発明を適用することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 平行平板型のプラズマエッチング装置を用いて基板上の有機系材料膜をプラズマエッチングする方法であって、

プラズマを形成するための高周波電力の周波数を  $40\text{ MHz}$  以上とし、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが  $10\text{ eV}$  以下、かつ最大電離断面積が  $2 \times 10^{16}\text{ cm}^2$  以上のガスを含む処理ガスを用いて前記有機系材料膜をプラズマエッチングする、ことを特徴とする方法。

2. 前記処理ガスが供給される処理容器と、この処理容器内に設けられ、前記基板が支持される支持電極と、この支持電極と対向する対向電極とで構成される平行平板電極とを備えたプラズマエッチング装置を用いると共に、

前記支持電極に対して、前記プラズマを形成するための高周波電力を印加する、ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

3. 前記支持電極に対して更に、イオン引き込みのための周波数  $500\text{ kHz}$   $\sim 27\text{ MHz}$  の高周波電力を、前記支持電極の自己バイアス電圧の絶対値が  $500\text{ V}$  以下になるように印加する、ことを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

4. 前記処理ガスが供給される処理容器と、この処理容器内に設けられ、前記基板が支持される支持電極と、この支持電極と対向する対向電極とで構成される平行平板電極とを備えたプラズマエッチング装置を用いると共に、

前記対向電極に対して、前記プラズマを形成するための高周波電力を印加し、

前記支持電極に対して、イオン引き込みのための周波数  $500\text{ kHz} \sim 27\text{ MHz}$  の高周波電力を、前記支持電極の自己バイアス電圧の絶対値が  $500\text{ V}$  以下になるように印加する、ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

5. 前記処理ガスは、 $\text{Ar}$  と  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  とを含む、ことを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

6. 前記処理ガスは、ArとNH<sub>3</sub>とを含む、ことを特徴とする請求項3に記載の方法。

7. 前記プラズマを形成するための高周波電力の周波数は100MHzである、ことを特徴とする請求項3に記載の方法。

8. 前記平行平板電極における前記支持電極と前記対向電極との間の距離が40mm以下であることを特徴とする請求項3に記載の方法。

9. 基板上の有機系材料膜をプラズマエッチングするための装置であって、  
前記基板を収容する処理容器と、  
前記処理容器内に設けられ、前記基板が支持される支持電極と、この支持電極と対向する対向電極とで構成される平行平板電極と、  
前記処理容器内に処理ガスを供給する処理ガス供給系と、  
前記処理容器内を排気する排気系と、  
前記支持電極に対して、プラズマを形成するための高周波電力を供給する第1の高周波電源と、  
を備え、  
前記第1の高周波電源は、周波数40MHz以上の高周波電力を供給し、  
前記処理ガス供給系は、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 以上のガスを含む処理ガスを供給する、ことを特徴とする装置。

10. 前記支持電極に対して、イオン引き込みのための周波数500kHz～27MHzの高周波電力を、前記支持電極の自己バイアス電圧の絶対値が500V以下になるように供給する第2の高周波電源をさらに備えた、ことを特徴とする請求項9に記載の装置。

11. 基板上の有機系材料膜をプラズマエッチングするための装置であって、  
前記基板を収容する処理容器と、  
前記処理容器内に設けられ、前記基板が支持される支持電極と、この支持電極と対向する対向電極とで構成される平行平板電極と、  
前記処理容器内に処理ガスを供給する処理ガス供給系と、  
前記処理容器内を排気する排気系と、  
前記対向電極に対して、プラズマを形成するための高周波電力を供給する第1の高周波電源と、  
前記支持電極に対して、イオン引き込みのための高周波電力を供給する第2の高周波電源と、  
を備え、  
前記第1の高周波電源は、周波数40MHz以上の高周波電力を供給し、  
前記第2の高周波電源は、周波数500kHz～27MHzの高周波電力を、  
前記支持電極の自己バイアス電圧の絶対値が500V以下になるように供給し、  
前記処理ガス供給系は、基底状態からの電離エネルギーもしくは準安定状態からの電離エネルギーが10eV以下、かつ最大電離断面積が $2 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ 以上のガスを含む処理ガスを供給する、ことを特徴とする装置。
12. 前記第1の高周波電源が供給する高周波電力の周波数は100MHzである、ことを特徴とする請求項10に記載の装置。
13. 前記平行平板電極における前記支持電極と前記対向電極との間の距離が40mm以下である、ことを特徴とする請求項10に記載の装置。

1 / 12

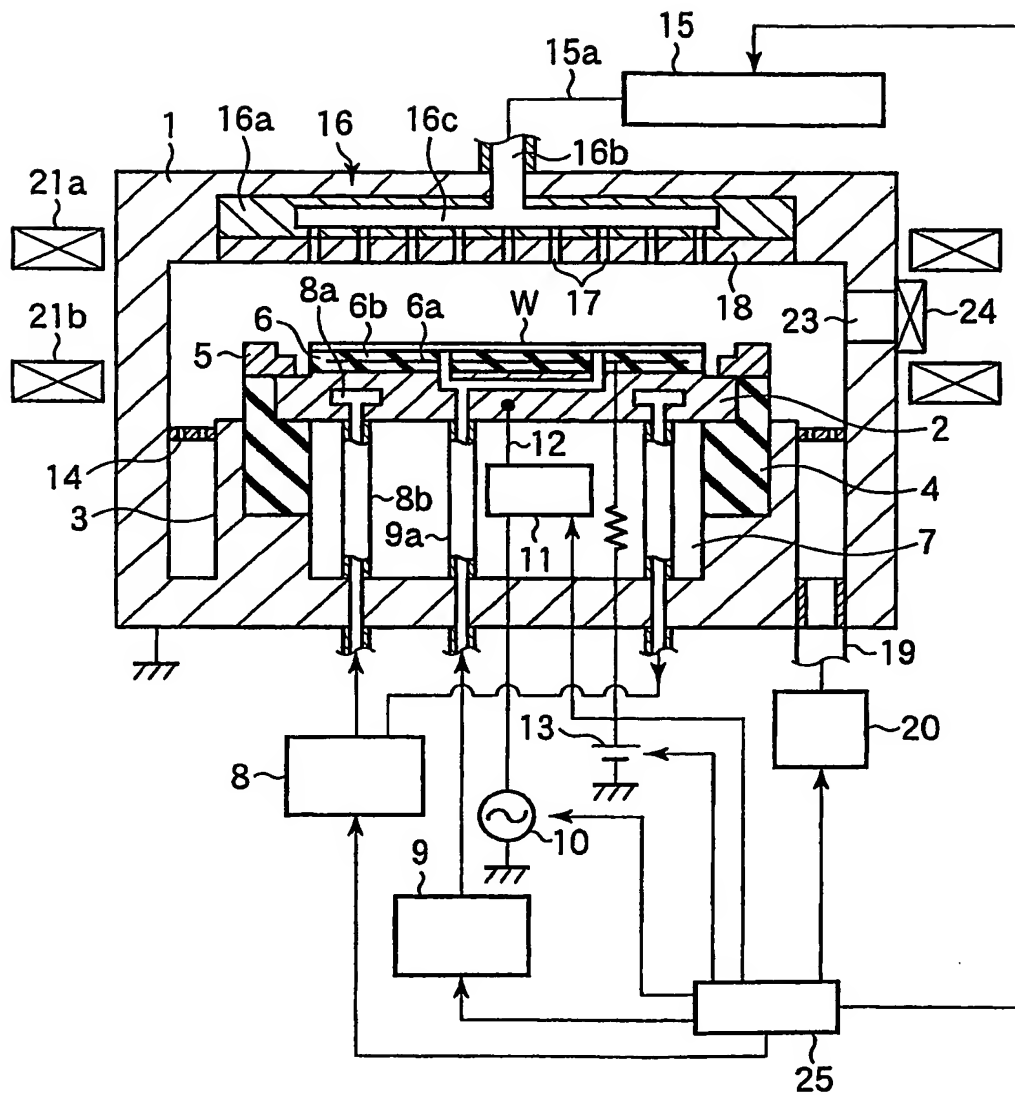


FIG. 1

2 / 12

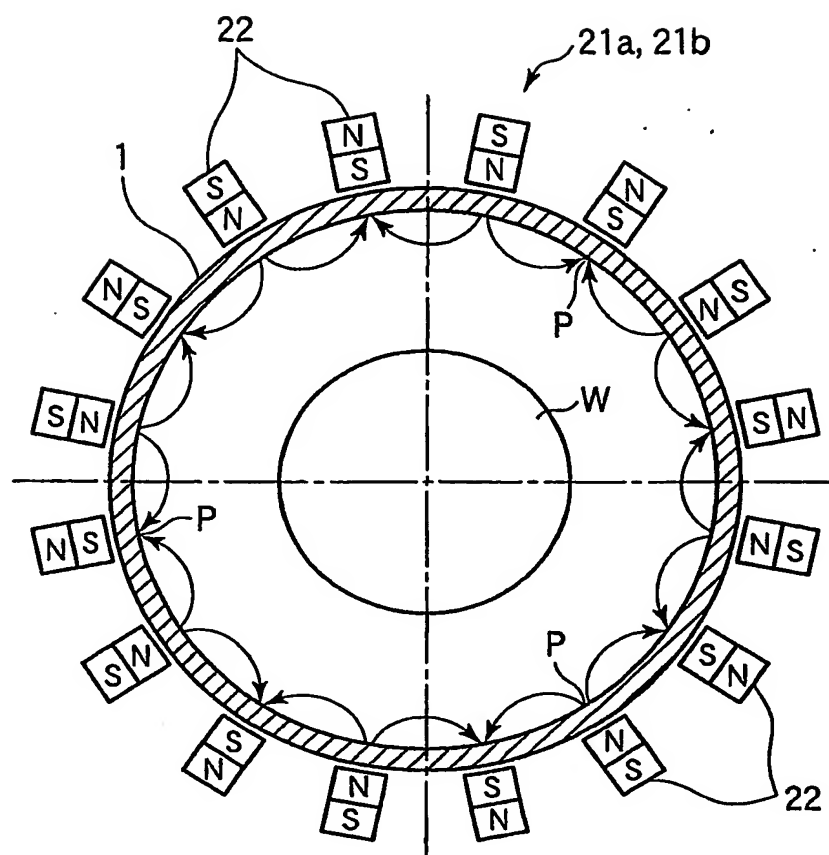


FIG. 2

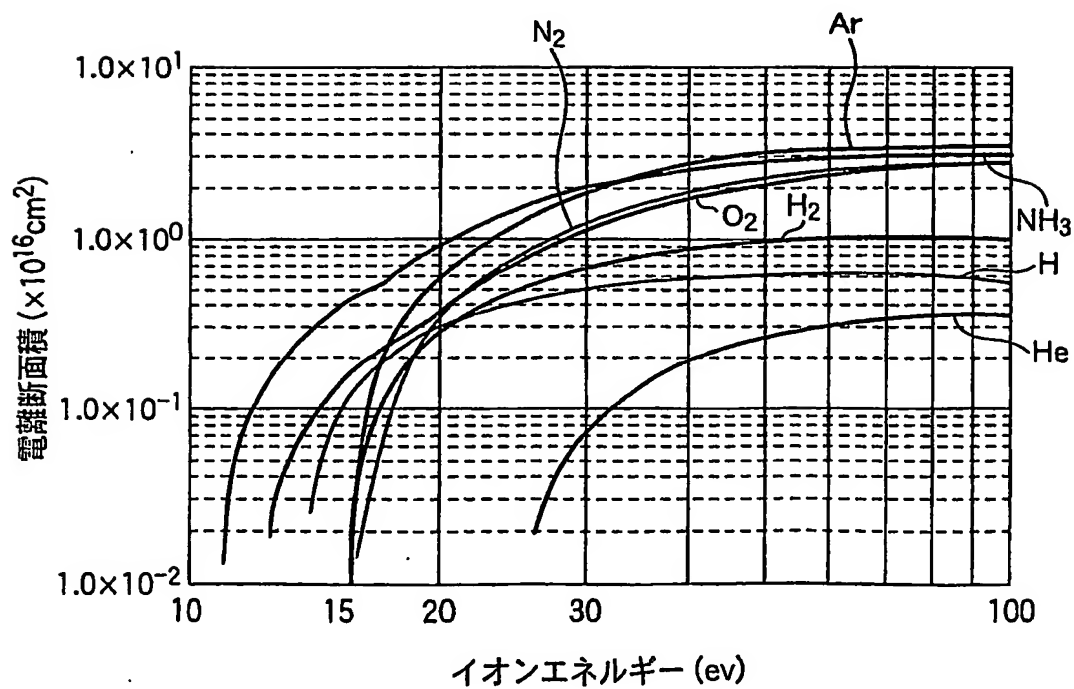


FIG. 3



3/12

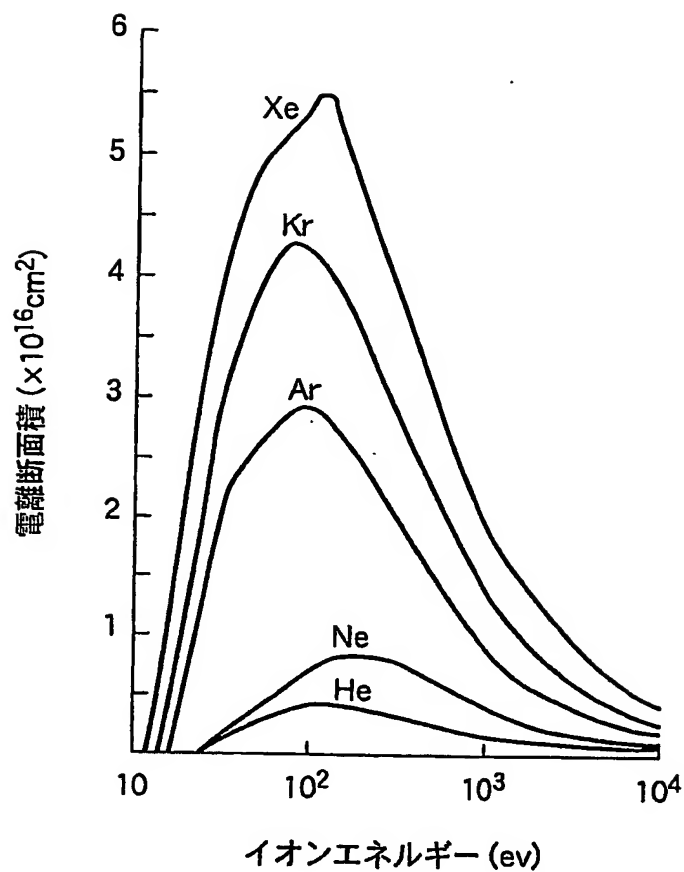


FIG. 4

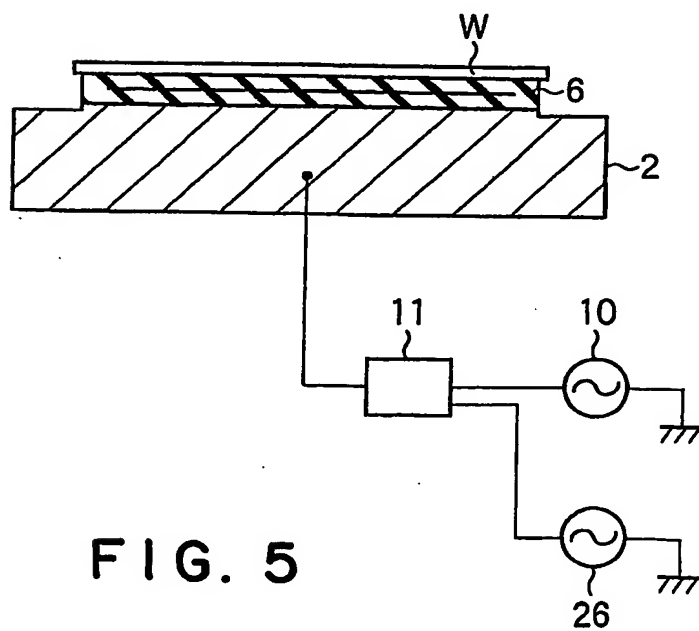


FIG. 5

4/12

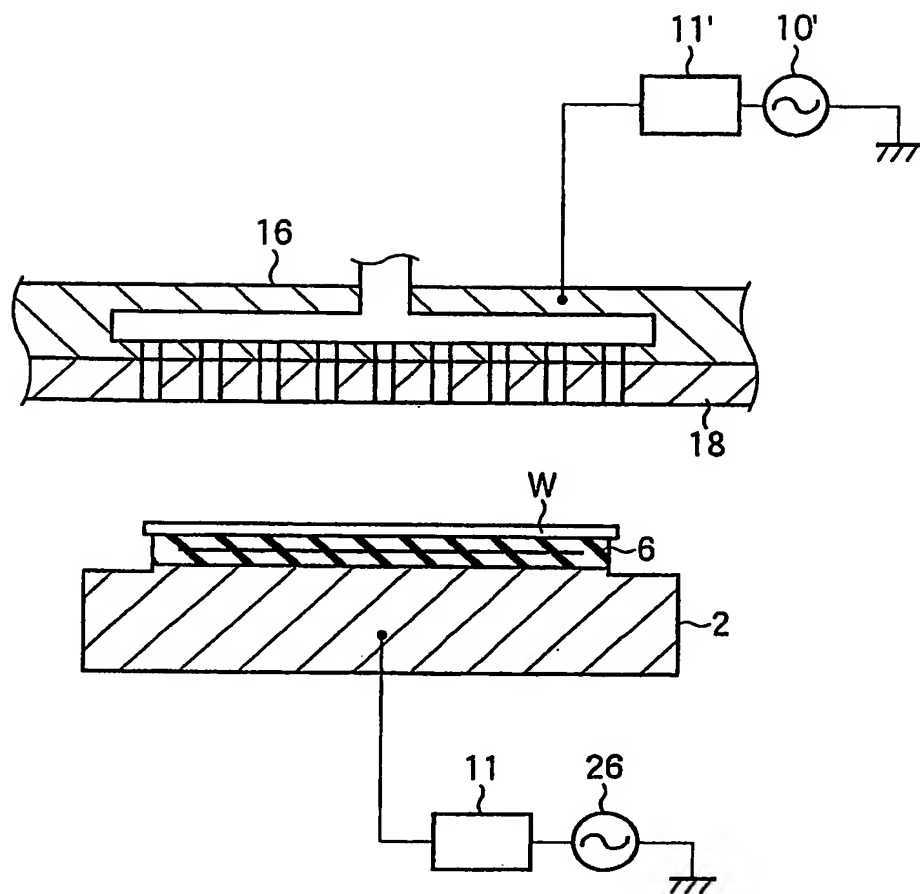


FIG. 6

5 / 12

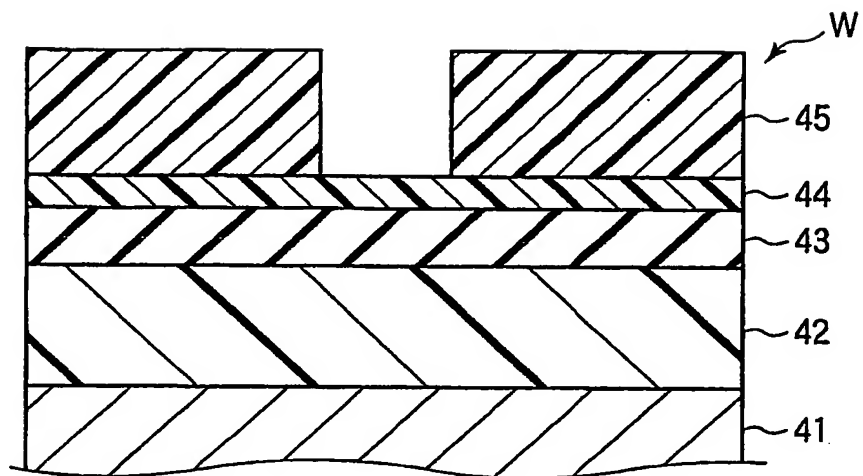


FIG. 7a

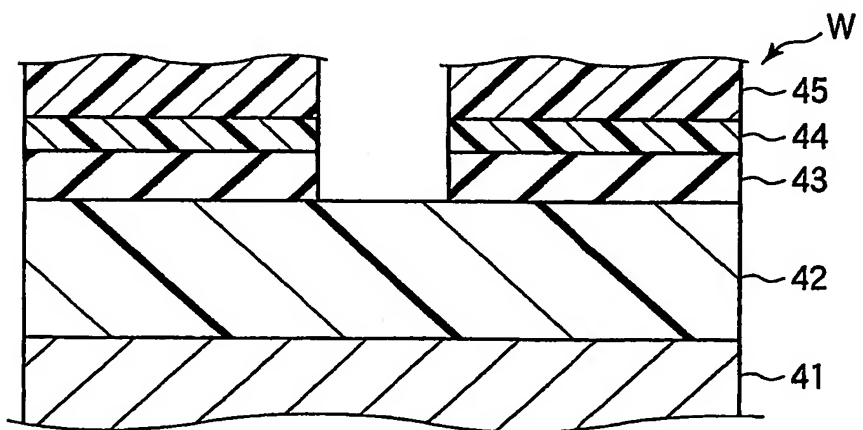


FIG. 7b

6/12

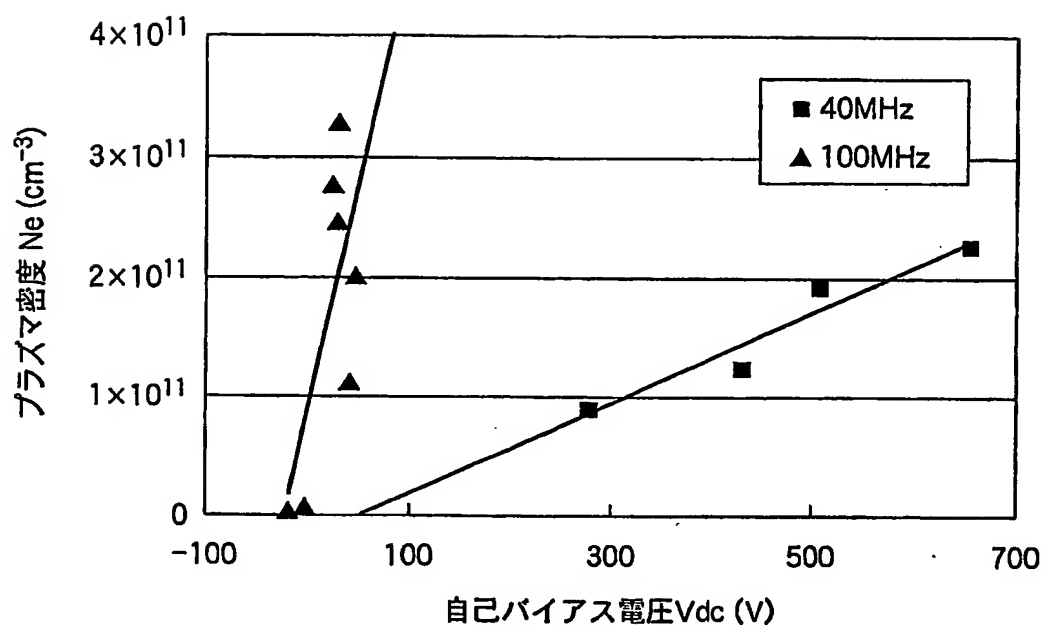
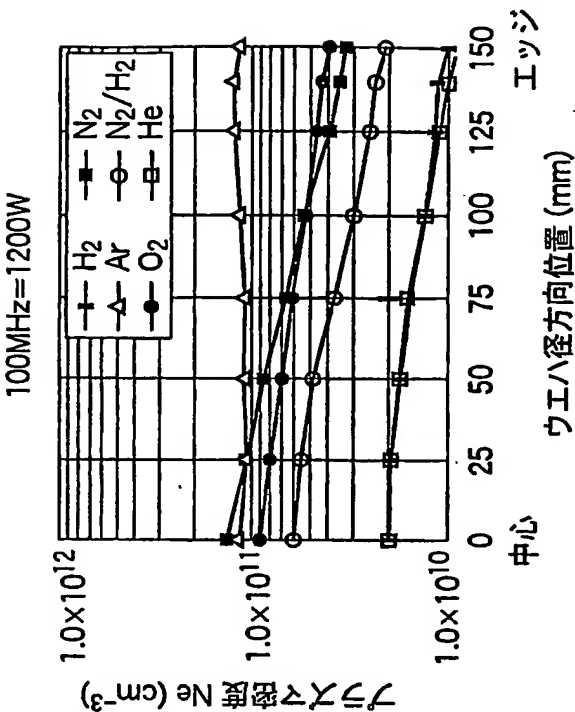


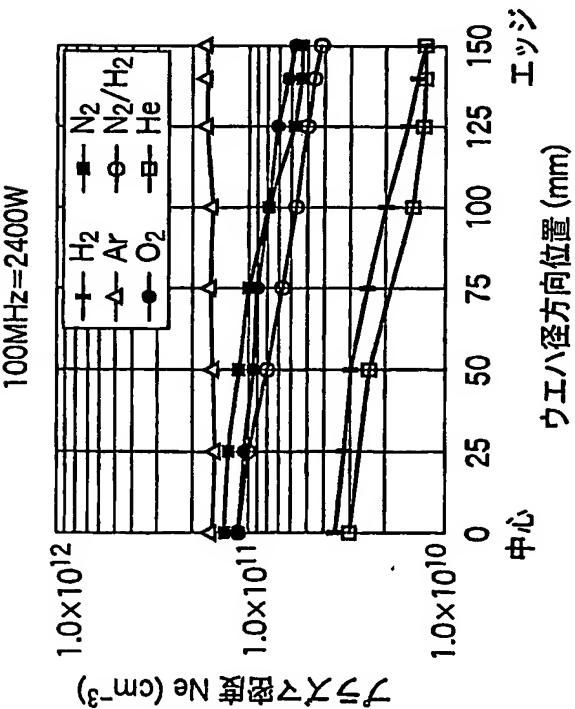
FIG. 8

7/12



H<sub>2</sub>: 1.5 × 10<sup>10</sup> ± 33.5%  
N<sub>2</sub>: 6.7 × 10<sup>10</sup> ± 61.5%  
Ar: 1.1 × 10<sup>11</sup> ± 5.5%  
N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>: 3.7 × 10<sup>10</sup> ± 55.5%  
O<sub>2</sub>: 6.0 × 10<sup>10</sup> ± 41.9%  
He: 1.4 × 10<sup>10</sup> ± 39.0%

FIG. 9b



H<sub>2</sub>: 2.3 × 10<sup>10</sup> ± 49.5%  
N<sub>2</sub>: 8.9 × 10<sup>10</sup> ± 44.5%  
Ar: 1.7 × 10<sup>11</sup> ± 4.5%  
N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>: 6.9 × 10<sup>10</sup> ± 49.6%  
O<sub>2</sub>: 8.3 × 10<sup>10</sup> ± 31.8%  
He: 1.8 × 10<sup>10</sup> ± 47.3%

FIG. 9a

8/12

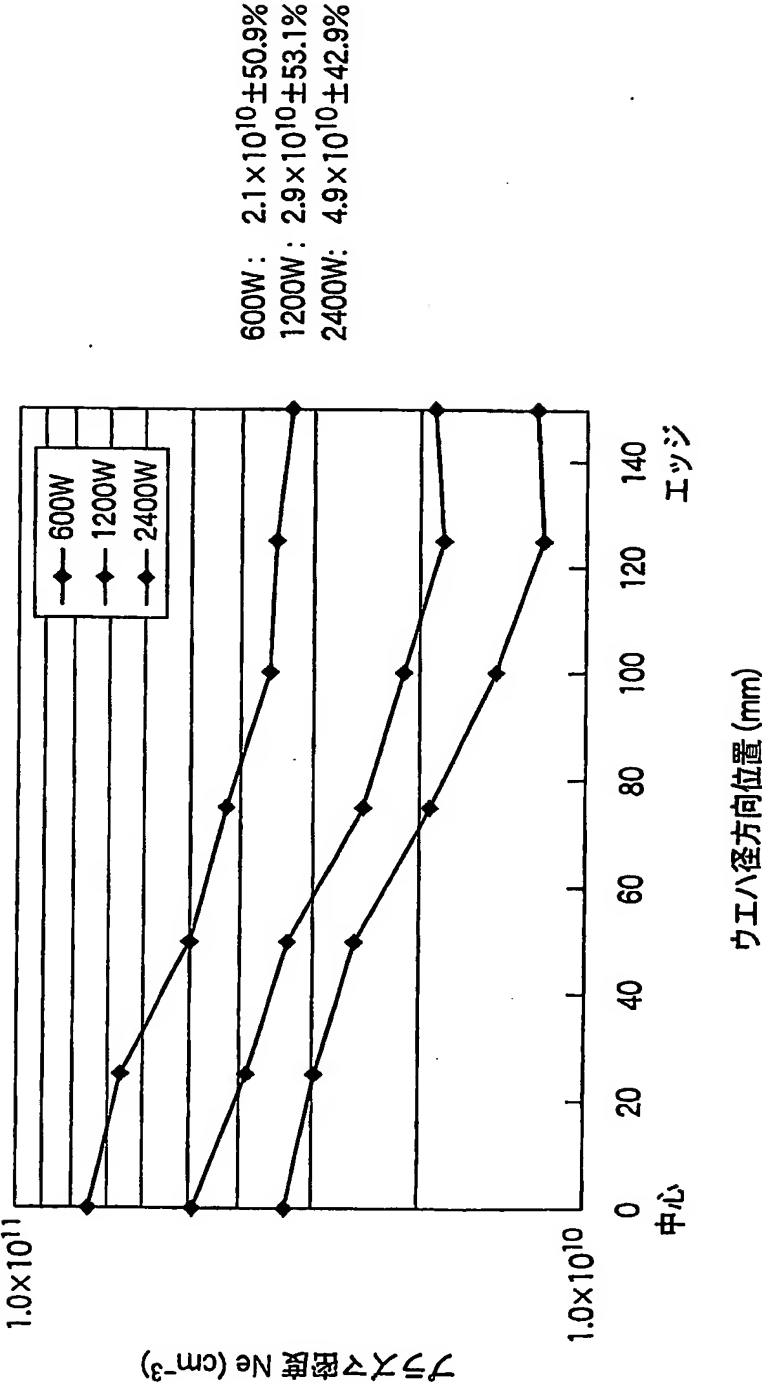


FIG. 10

9/12

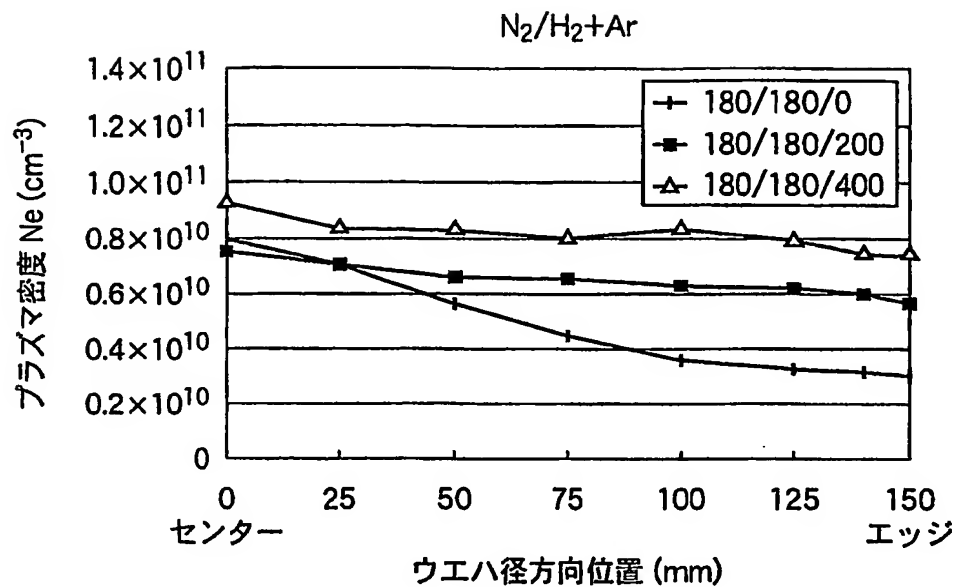
Ar=0:  $4.8 \times 10^{10} \pm 50.0\%$ Ar=200:  $6.5 \times 10^{10} \pm 13.6\%$ Ar=400:  $8.2 \times 10^{10} \pm 11.3\%$ 

FIG. 11

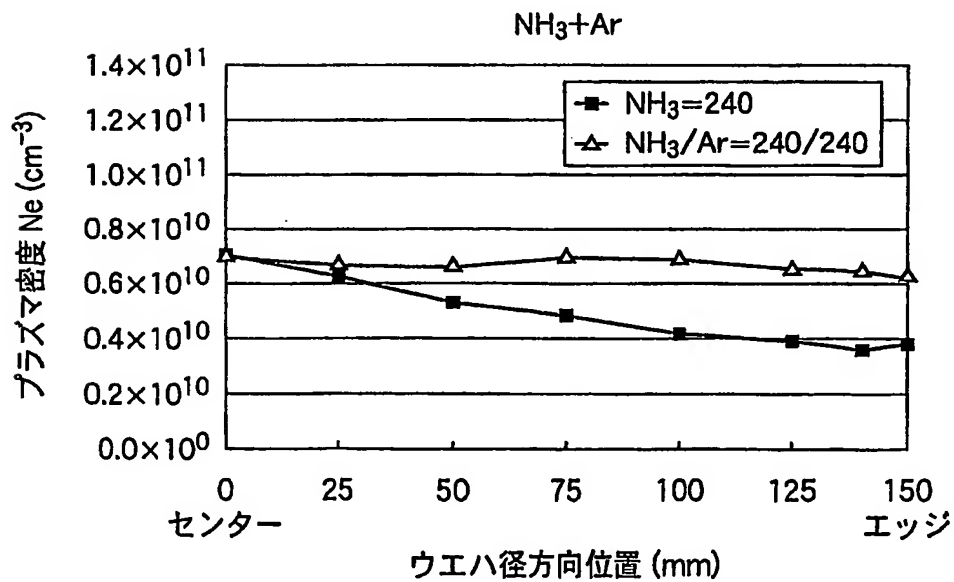
Ar=0:  $4.9 \times 10^{10} \pm 35.2\%$ Ar=240:  $6.8 \times 10^{10} \pm 5.7\%$ 

FIG. 12

10/12

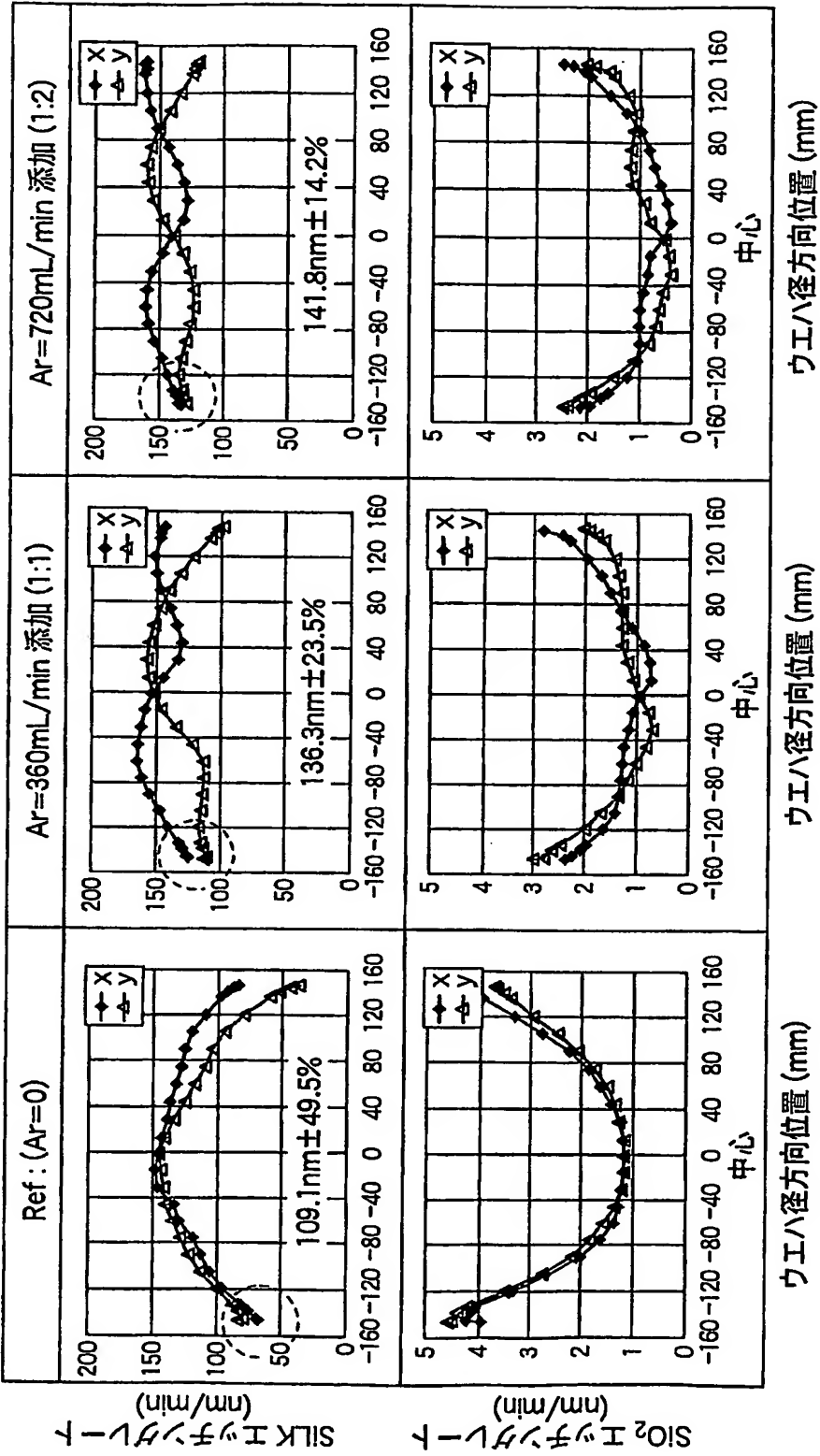


FIG. 13



11/12

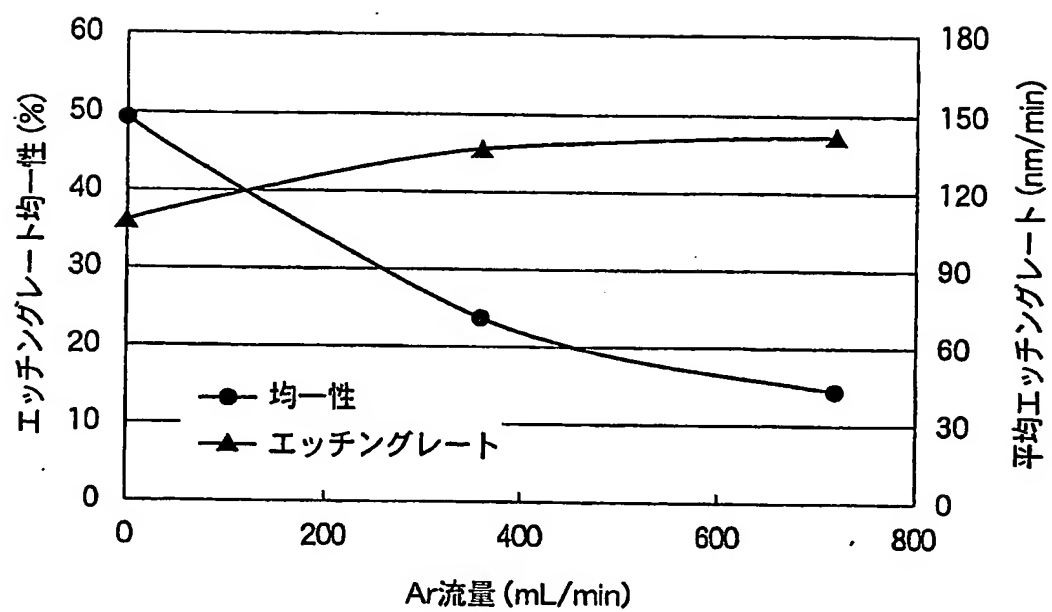


FIG. 14

12/12

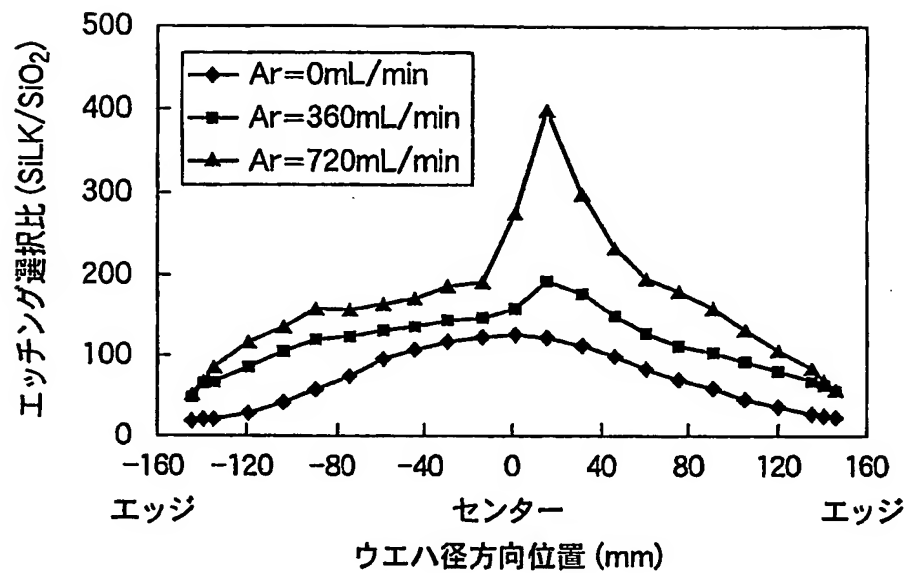


FIG. 15a

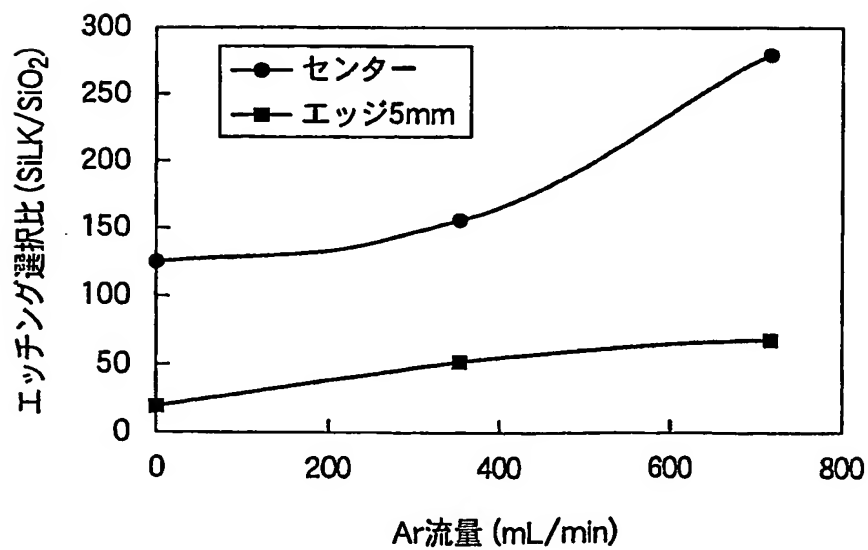


FIG. 15b